

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-023939

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-023939 ]

出 願 人

Applicant(s):

石塚硝子株式会社

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3116229

【書類名】 特許願

【整理番号】 AX0101207I

【提出日】 平成13年 1月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 3/00

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区高辻町 1 1 番 1 5 号 石塚硝子株式会社内

    【氏名】 小田 達明

【特許出願人】

    【識別番号】 000198477

    【氏名又は名称】 石塚硝子株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095751

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 菅原 正倫

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003388

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9715225

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性付与用材料、及び難燃性高分子材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、加熱により前記高分子材料を酸化分解させることが可能であって、前記難燃性付与対象物に対して消炎性を付与することが可能な消炎性酸化分解促進剤を含むことを特徴とする難燃性付与用材料。

【請求項 2】 高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、前記高分子材料の燃焼温度で、もしくは燃焼温度よりも低温で該高分子材料を酸化分解させることが可能であって、前記難燃性付与対象物に対して消炎性を付与することが可能な消炎性酸化分解促進剤を含むことを特徴とする難燃性付与用材料。

【請求項 3】 前記消炎性酸化分解促進剤は、前記高分子材料の燃焼温度、もしくは燃焼温度よりも低温で該高分子材料を酸化分解させて  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  等の不燃性材料に変性させるものである請求項 1 又は 2 に記載の難燃性付与用材料。

【請求項 4】 前記消炎性酸化分解促進剤は、酸化剤を含む請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項 5】 前記酸化剤は、硝酸及び硝酸化合物、過マンガン酸塩、クロム酸及びクロム酸化合物、過酸化物、ペルオクソ酸塩、硫酸塩類、酸素類、酸化物のうちから選択される 1 種もしくは 2 種以上のものである請求項 4 に記載の難燃性付与用材料。

【請求項 6】 前記消炎性酸化分解促進剤は、含窒素化合物と、水酸基あるいは結晶水を含む水系化合物とを含む請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項 7】 前記高分子材料が燃焼温度で、もしくは燃焼温度よりも低温

で、前記含窒素化合物は窒素酸化物を発生し、前記水系化合物は水を発生するとともに、前記窒素酸化物と前記水とが反応して生じる硝酸の熱酸化作用により、前記高分子材料が $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ 等の不燃性材料に変性し、前記難燃性付与対象物に難燃性が付与される請求項6記載の難燃性付与用材料。

【請求項8】 前記水系化合物として金属水酸化物を含む化合物を用い、前記含窒素化合物として分解温度が $50 \sim 400^\circ\text{C}$ の硝酸化合物を用いる請求項6又は7に記載の難燃性付与用材料。

【請求項9】 前記含窒素化合物は、硝酸亜鉛六水和物、硝酸ニッケル六水和物、硝酸銅六水和物、硝酸鉄九水和物、硝酸アルミニウム九水和物、硝酸セリウム六水和物、硝酸アンモニウムセリウム等の金属硝酸塩、あるいは硝酸エステル、硝酸アンモニウム等の有機もしくは無機硝酸化合物である請求項6ないし8のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項10】 前記含窒素化合物は、乾燥したものをを用いる請求項6ないし9のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項11】 前記含窒素化合物及び／又は前記水系化合物には、表面処理が施されている請求項6ないし10のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項12】 前記表面処理は、シラン系、シリケート系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかの処理剤にて行われている請求項11記載の難燃性付与用材料。

【請求項13】 前記表面処理は、ステアリン酸の前記含窒素化合物及び／又は前記水系化合物へのコーティング処理である請求項11又は12に記載の難燃性付与用材料。

【請求項14】 前記難燃性付与対象物に対して前記消炎性酸化分解促進剤が100重量部以下の範囲で含有される請求項1ないし13のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項15】 前記含窒素化合物は平均粒径が $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒状形態とされている請求項1ないし14のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項 1 6】 前記水系化合物は平均粒径が 0. 1 ~ 1 0 0  $\mu$  m の粒状形態とされている請求項 1 ないし 1 5 のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項 1 7】 請求項 1 ないし 1 6 のいずれかに記載の難燃性付与用材料を、高分子材料からなる基質中に分散及び／又は基質の表面に定着させたことを特徴とする難燃性高分子材料。

【請求項 1 8】 前記高分子材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体等の飽和炭化水素基を主として含むものが用いられている請求項 1 7 記載の難燃性高分子材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂等から構成される材料に対し高い難燃性を付与することが可能で、例えば廃棄処理等の目的で樹脂等を焼却させたときに燃焼残渣物を少なくすることが可能な難燃性付与用材料、及び難燃性高分子材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

樹脂材料は、化学的、物理的に優れた性能を有し、成形性及び加工性にも優れていることにより、広範囲な分野で使用され、需要が伸びているが、殆どの樹脂材料は燃えやすいのが大きな欠点であるため、その使用が制限されており、樹脂材料の難燃化が望まれている。

【0 0 0 3】

樹脂材料を難燃化するための難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤が主流であるが、ハロゲン系難燃剤から発生するダイオキシンやフランの問題から環境保護上好ましくなく、エコロジカルな難燃剤の開発、実用化が望まれている。ノンハロゲン系のリン系難燃剤もリンの水素化物であるホスフィンが発生し、好ましくない。

【0 0 0 4】

また、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤があり、水

酸化アルミニウムは低有害性、低発煙性、電気絶縁性も良好、しかも低コストであるため難燃剤の中では需要量も多い。しかし、問題点として機械的性質、耐水性の低下、多量（150部以上）配合するためのコンパウンドの粘度上昇、あるいは成形加工温度が高い樹脂の加工時に脱水発泡し易く、また、添加量が多い故に樹脂を再資源化し難くなる等の問題が生じる場合がある。さらには、このような無機系の難燃剤を複合化した樹脂を、廃棄処理等の目的により焼却炉で焼却した場合には、無機系難燃剤に由来する石（燃焼残渣）が多量に溜まる等の問題が生じる場合がある。

## 【0005】

なお、これらの無機系難燃剤は単独では難燃効果が小さいため、他の難燃剤との併用が必要でもある。この他、ガラス系難燃剤として低融点ガラスを用いたものがあるが、製造工程が複雑で、樹脂への添加量も多く必要であり、製造コストも高くなる場合がある。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記した従来の問題点を解決して、低添加量で高い難燃性付与が可能であるとともに、樹脂等に添加した場合に樹脂の諸物性の低下を伴わない、さらに廃棄処理等により焼却させた場合に焼却残渣の少ない難燃性付与用材料と、それを含む難燃性高分子材料とを安価に提供することを課題とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記課題を解決するために、本発明の難燃性付与用材料は、

高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、加熱により前記高分子材料を酸化分解させることが可能であって、前記難燃性付与対象物に対して消炎性を付与することが可能な消炎性酸化分解促進剤を含むことを特徴とする。

## 【0008】

このような消炎性酸化分解促進剤を含む難燃性付与用材料は、難燃性付与対象

材料に対して混入ないし定着等により複合（添加）することができる。この場合、例えば難燃性付与対象材料に熱（例えば約 300～500℃程度、もしくはそれ以上）が付与された場合に、その熱により消炎性酸化分解促進剤が難燃性付与対象物を酸化分解（熱酸化分解）させることが可能となり、該難燃性付与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となる。すなわち、難燃性付与対象材料が火炎を伴って燃焼する前に、火炎の伴わない酸化により分解するため難燃性が付与されるのである。さらに詳しくは、消炎性酸化分解促進剤は、前記難燃性付与対象物が燃焼する時、若しくは燃焼する直前に、該難燃性付与対象物を酸化分解させて $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ 等の不燃性材料に変性させるのである。このような本発明の難燃性付与用材料は、少量添加にて難燃性付与対象物に高い難燃性を付与することが可能であるために、難燃性付与対象物の諸物性の低下を引き起こさず、製造コストも低減可能となり得る。さらに、本発明の難燃性付与用材料を含む難燃性付与対象材料を例えば廃棄処理等の目的により焼却炉等にて焼却した場合、酸化分解反応により火炎を伴わない燃焼が起こり焼却が効率良く進むとともに、少量添加故に炉内の焼却残渣を低減することが可能となり、熱リサイクルに適した材料となり得る。なお、本発明の難燃性付与用材料は、具体的には、例えばUL94 燃焼性試験（本明細書では、第5版：1996年10月26日によるものを採用する）にてテストしたときに、V-0～V-2の範囲を充足する難燃性能を付与することが可能となる。

## 【0009】

上記消炎性酸化分解促進剤は、酸化剤を含むものとしてすることができる。すなわち、該酸化剤により前記難燃性付与対象材料が酸化分解されるために難燃性が付与されることとなる。このような酸化剤としては、例えば、硝酸及び硝酸化合物、過マンガン酸塩、クロム酸及びクロム酸化合物、過酸化物、ペルオクソ酸塩、硫酸塩類、酸素類、酸化物のうちから選択される1種もしくは2種以上のものとしてすることができる。具体的には、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{HgO}$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{Ag}_2$

〇等を例示することができる。

【 0 0 1 0 】

次に、上記消炎性酸化分解促進剤は、含窒素化合物と、水酸基あるいは結晶水を含む水系化合物とを含むものとすることができる。この場合、前記難燃性付与対象物が燃焼する時、若しくは燃焼する直前に、前記含窒素化合物は窒素酸化物を発生し、前記水系化合物は水を発生するとともに、前記窒素酸化物と前記水とが反応して生じる硝酸の熱酸化作用により、前記難燃性付与対象物が $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ 等の不燃性材料に変性し、該難燃性付与対象物に難燃性が付与されるのである。

【 0 0 1 1 】

具体的に、前記水系化合物として金属水酸化物を用いる場合、前記含窒素化合物として分解温度が $50 \sim 400^\circ\text{C}$ の硝酸化合物を用いるのが良い。金属水酸化物の分解温度は約 $400^\circ\text{C}$ 以下であって、約 $400^\circ\text{C}$ の熱を加えると脱水が起こるため、含窒素化合物として分解温度が $50 \sim 400^\circ\text{C}$ の硝酸化合物を用いれば、それぞれ生成する窒素化合物と水との反応が効果的に進行するようになる。なお、金属水酸化物として水酸化アルミニウムを用いた場合、含窒素化合物の分解温度は $50 \sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 300^\circ\text{C}$ のものを用いるのが良い。一方、水系化合物として水酸化マグネシウムを用いる場合、同様の理由により前記含窒素化合物として分解温度が $50 \sim 400^\circ\text{C}$ の硝酸化合物を用いるのが良く、好ましくは $200 \sim 400^\circ\text{C}$ のものを用いるのが良い。

【 0 0 1 2 】

上記含窒素化合物としては、例えば硝酸亜鉛六水和物、硝酸ニッケル六水和物、硝酸銅六水和物、硝酸鉄九水和物、硝酸アルミニウム九水和物、硝酸セリウム六水和物、硝酸アンモニウムセリウム等の金属硝酸塩、あるいは硝酸エステル、硝酸アンモニウム等の有機もしくは無機硝酸化合物を用いることができる。これら金属硝酸塩、有機・無機硝酸化合物に熱が付与された場合には、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )が生成される。なお、有機もしくは無機硝酸化合物としては、例えば、硝酸アセチル( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_4$ )、硝酸アニリン( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ )、硝酸メチル( $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ )や硝酸エチル( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ )や硝酸ブチル( $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}_2$ )や硝酸イソアミル( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$



$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ) や硝酸イソブチル ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}_2$ ) や硝酸イソプロピル ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}_2$ ) 等の硝酸エステル ( $\text{RONO}_2$ )、硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )、硝酸ゲアニジン ( $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$ )、硝酸酢酸セルロース (ニトロアセチルセルロース)、硝酸セルロース (ニトロセルロース)、硝酸尿素 ( $\text{HNO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )、硝酸ヒドラジニウム ( $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ )、硝酸ヒドロキシルアンモニウム ( $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$ )、硝酸ベンゼンジアゾニウム ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$ ) 等を例示することができる。さらに、亜硝酸化合物を用いることも可能で、例えば、亜硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_2$ )、亜硝酸メチル ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) や亜硝酸エチル ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ ) や亜硝酸プロピル ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}$ ) や亜硝酸イソプロピル ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}$ ) や亜硝酸ブチル ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}$ ) や亜硝酸イソブチル ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}$ ) や亜硝酸イソアミル (亜硝酸アミル) ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}$ ) 等の亜硝酸エステル ( $\text{RONO}$ ) 等を例示することができる。なお、これら金属硝酸塩、有機・無機硝酸化合物に代表される含窒素化合物は、乾燥したものをを用いるのが好ましい。乾燥未処理のものは分解温度が低下するため、低温分解成分を含むため、成形性、物性が悪化する場合がある。

## 【 0 0 1 3 】

また、上記水系化合物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化セリウム、水酸化鉄、水酸化銅、水酸化チタン、水酸化バリウム、水酸化ベリリウム、水酸化マンガン、水酸化ストロンチウム、水酸化ジルコニウム、水酸化ガリウム等の金属水酸化物、またはその金属水酸化物を含むベーマイト等の鉱物、あるいは塩基性の炭酸マグネシウム等を用いることも可能である。なお、水系化合物は、平均粒径が  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  の粒状形態とすることができる。一方、含窒素化合物は、その平均粒径が  $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$  の粒状形態とすることができるが、液状のものをを用いることも可能である。

## 【 0 0 1 4 】

次に、上記消炎性酸化分解促進剤は、難燃性付与対象物に対して 100 重量部以下の範囲で含有されているものとすることができる。すなわち、従来、水酸化アルミニウム等の無機系難燃剤を難燃性付与対象物に添加する場合、その配合量は難燃性付与対象物に対して 100 ～ 200 重量部程度必要であったが、含窒素

化合物と水系化合物とを含む本発明の難燃性付与用材料はその難燃性付与効力が高いために、100重量部以下あるいは70重量部以下、場合によっては50重量部以下でも十分な難燃性付与効果を付与することが可能である。したがって、結果的に安価に当該難燃性付与用材料を提供することが可能となり、また、難燃性付与用材料を含む難燃性付与対象物を例えば廃棄処理等の目的で焼却する時、石等の燃焼残渣（焼却残渣）の蓄積を低減させることが可能となり得る。

## 【0015】

なお、本発明の難燃性付与用材料は、難燃性付与対象物に対して、含窒素化合物0.1～50重量部、水系化合物10～80重量部を含むものとすることができる。含窒素系化合物が0.1重量部未満の場合、難燃性付与能が低下する場合があります、50重量部を超えるとコストアップにつながる場合がある。なお、含窒素化合物の含有量は、好ましくは1～20重量部程度するのがよい。一方、水系化合物が10重量部未満の場合、難燃性付与能が低下する場合があります、80重量部を超えると難燃性付与対象物の性質が変化してしまう場合があります、特に劣化等により強度が低下したり、さらには樹脂等の場合、成形性が低下してしまう場合があります、廃棄焼却の際、焼却炉の中に多量の燃焼残渣が蓄積される。なお、水系化合物の含有量は、好ましくは30～70重量部程度するのがよい。

## 【0016】

次に、前記含窒素化合物及び／又は前記水系化合物には表面処理を施すことができる。該表面処理を施すことにより、含窒素化合物及び／又は水系化合物を安定化させることが可能となる。また、例えば炭素成分を含有した表面処理剤を使用して表面処理を施すことにより、当該含窒素化合物及び／又は水系化合物の難燃性付与対象物へのなじみ性（親和性）が向上し、難燃性付与用材料を難燃性付与対象材料に対して均一に分散ないし定着させることが可能となる。したがって、難燃性付与用材料の添加により、難燃性付与対象材料の性質を変化させることも少なく、劣化や強度低下等も生じ難く、成形性の低下も防止ないし抑制することが可能となる。

## 【0017】

上記表面処理は、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニ

ウム系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかの処理剤を含むものとすることができる。具体的には、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤等を用いたもの、脂肪酸系としてステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸等を用いたもの、さらには脂肪酸塩として上記各脂肪酸のCa塩、Zn塩等を用いたもの、非イオン系界面活性剤としてポリエチレングリコール誘導体を用いたもの、ポリエチレン系又はポリプロピレン系ワックス類を用いたもの、カルボン酸系カップリング剤、リン酸系カップリング剤を用いたもの等を例示することができる。

## 【 0 0 1 8 】

さらに、上記表面処理として具体的には、加熱によりガラス質セラミックスを生ずるガラス前駆体組成物の前記含窒素化合物及び／又は水系化合物へのコーティング処理とすることができる。上記ガラス前駆体組成物は珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものであり、加熱により生ずるガラス質セラミックスは、珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするものとすることができる。珪素成分及び／又は金属成分は、加熱により酸化されてガラス質セラミックスを生じやすく、また、生成された珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするガラス質セラミックスは耐熱性が高いため、本発明の表面処理に係るガラス前駆体組成物として珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものが特に適している。なお、金属成分としては、例えばTi、Cu、Al、Zn、Ni及びZr、あるいはその他の遷移金属元素の1種又は2種以上を採用することができる。また、上記のようなガラス質セラミックスは、初めから化合物の一部をなすものとして存在していてもよいし、化合物の一部又は全部が加熱されたときにガラス質セラミックスに転化する形態でもよい。

## 【 0 0 1 9 】

一方、上記表面処理は、脂肪酸系の処理剤としてステアリン酸の前記含窒素化合物及び／又は水系化合物へのコーティング処理により施されるものとすることができる。この場合、表面処理された含窒素化合物及び／又は水系化合物は、樹脂等の難燃性付与対象材料とのなじみ性（親和性）が向上するため、難燃性付与

対象材料に対して均一に分散ないし定着されるようになる。ステアリン酸処理は、例えば非金属性硝酸化合物及び／又は非金属性亜硝酸化合物 1 0 0 重量部に対して、ステアリン酸 0. 0 1 ~ 1 重量部を攪拌下混合し、7 0 ~ 8 0 °C の範囲で加熱することにより行うことができる。

#### 【0 0 2 0】

本発明においては、基質となる高分子材料は例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体等の飽和炭化水素基を主として含むものを用いるのがよい。すなわち、芳香環のような不飽和炭化水素基を主として含む高分子材料に対して本発明の難燃性付与用材料を添加した場合、難燃性は付与されるものの、不飽和炭化水素基を有しているため酸化分解反応が進行し難く、飽和炭化水素基を主として含む高分子材料に比して、その難燃性効果が低下する場合がある。

#### 【0 0 2 1】

なお、本発明の難燃性高分子材料は、上記難燃性付与用材料を高分子材料からなる基質中に分散、もしくは基質表面に定着したことを特徴とする。この難燃性高分子材料は、上述したように高い難燃性を示すとともに、上記難燃性付与用材料を用いているため、その高分子材料本来の性質を損なうこともなく、また、良好な成形性を保ったものとなり得る。一方、難燃性付与用材料が高分子基質中に分散された粒状成形物として構成され、個々の粒状成形物よりも大体積の二次形状に再成形するために使用される難燃性高分子材料成形体製造用マスターバッチを提供することもできる。

#### 【0 0 2 2】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、図面に示す実施例を参照して説明する。

図 1 は、本発明の難燃性付与用材料を複合した難燃性高分子材料からなるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図である。難燃性付与用材料として、硝酸亜鉛粉末（含窒素化合物）1 0 と、水酸化アルミニウム粉末（水系化合物（金属水酸化物））3 9 とを、基質となるべき高分子材料（難燃性付与対象物：本実施例では、熱可塑性樹脂を使用して

いる) 4 1 中に配合・混練し、コンパウンド 5 3 1 が得られる。なお、難燃性付与用材料は、予め硝酸亜鉛粉末 1 0 と、水酸化アルミニウム粉末 3 9 とを所定の配合比で混ぜ合わせたものを用いることもできる。

#### 【 0 0 2 3 】

コンパウンド 5 3 1 は、例えばペレット等の粒状に成形することによりマスターバッチ粒子 3 2 とすることができる。マスターバッチ粒子 3 2 は、例えば球換算した直径による寸法にて 0. 1 ~ 1 0 m m 程度 (例えば 1 ~ 4 m m 程度) の大きさを有するものである。マスターバッチ粒子 3 2 の形状は、特に限定されるものではないが、例えば図 1 (b) に示すように、軟化させたコンパウンドをストランド状に押し出して、これを所定長に切断することにより、柱状 (例えば円柱状) 形態の粒子を得ることができる。なお、図 1 (c) 及び (d) は、マスターバッチ粒子 3 2 の別の形状例を示しており、前者は球状のもの (例えば型成形等により製造できる)、後者はフレーク状のもの (例えばシート状物の破碎・整粒により製造できる) を示すが、これに限定されるものではない。

#### 【 0 0 2 4 】

なお、硝酸亜鉛粉末 (硝酸亜鉛粒子) 1 0 及び / 又は水酸化アルミニウム粉末 (水酸化アルミニウム粒子) 3 9 には、表面処理を施すことができる。例えば、表面処理剤として、少なくとも炭素成分を含有し、高分子材料 4 1 と硝酸亜鉛粉末 (硝酸亜鉛粒子) 1 0 との親和性を向上させることが可能なものを用いることができる。具体的には、シラン系、シリケート系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかを用いることが可能である。

#### 【 0 0 2 5 】

以下、図 1 に示したマスターバッチを用いた成形体 (二次成形体) の製造方法を、図 2 に示すような射出成形を採用する場合を例にとって説明する。なお、成形方法は、その目的に応じて種々の公知のものを採用可能なことは言うまでもなく、例えば、圧縮成形、トランスファ成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形等の方法により成形体を得ることが可能である。

図 2 において、射出成形装置 5 0 1 は、成形部 5 0 2、その成形部 5 0 2 に溶

融樹脂を供給するスクリュ式射出装置等の射出装置 5 0 3 等により構成される。成形部 5 0 2 は、金型 5 0 5、その金型 5 0 5 を型締め及び型開きするための、カムもしくはクランク機構等の機械式駆動機構や油圧シリンダ等の流体圧機構等で構成される駆動機構 5 0 6 を備えるとともに、溶融樹脂を金型 5 0 5 に供給するランナ 5 2 1 には、スプル 5 0 3 a を介して射出装置 5 0 3 の射出ノズル 5 0 3 b が接続されている。

## 【 0 0 2 6 】

射出装置 5 0 3 は、バンドヒータ 5 0 8 等の熱源で加熱される加熱シリンダ 5 0 7 内に、シャフト 5 1 2 を介して油圧モータ 5 1 3 により駆動される供給用のスクリュ 5 0 9 が収容され、これにマスターバッチ P を供給するホッパ 5 1 0 が備えられたものである。スクリュ 5 0 9 を回転させることによりホッパ 5 1 0 からマスターバッチ P が供給され、加熱シリンダ 5 0 7 内で加熱により高分子材料基質が溶融されて溶融コンパウンドとなり、溜まり部 5 0 7 a 内に溜められる。その後、スクリュ 5 0 9 を油圧シリンダ 5 1 1 により所定距離前進させると、ノズル 5 0 3 b からランナ 5 2 1 を通って金型 5 0 5 内に所定量の溶融コンパウンドが射出される。

## 【 0 0 2 7 】

図 3 に示すように、金型 5 0 5 のキャビティ 5 0 5 a 内に射出された溶融コンパウンド C は、高分子材料基質が凝固することにより本発明の難燃性付与用材料が複合された高分子複合材料となり、これを型開きすることにより、キャビティ形状に対応した高分子複合材料成形体としての二次成形体 3 6 が得られる。

## 【 0 0 2 8 】

なお、図 4 ( a ) に示すように、マスターバッチ粒子 3 2 を単独で使用して成形体を得るようにしてもよいが、同図 ( b ) に示すように、マスターバッチ粒子の高分子基質と同材質あるいは異材質の高分子材料からなる希釈高分子材料粒子 4 0 を適量配合することにより、複合粒子の含有率が、マスターバッチ粒子 3 2 中の含有率よりも小さい二次成形体を製造することもできる。この場合、二次成形体中の複合粒子の含有率は、マスターバッチ粒子 3 2 中の複合粒子の含有率と、そのマスターバッチ粒子 3 2 に対する希釈高分子材料粒子 4 0 の配合比率によ

って定まる。

【0029】

なお、このような希釈用のマスターバッチ粒子中の複合粒子の含有率は、例えば重量比率にて20～67重量%と高いが、複合粒子をこのような高い含有率にて基質中に均一分散させるために、分散剤を配合することが望ましい。分散剤としては、例えば金属セッケンを好適に使用することができる。金属セッケン分は、例えば有機酸成分が、ナフテン酸（ナフテート）、ラウリン酸（ラウレート）、ステアリン酸（ステアレート）、オレイン酸（オレエート）、2-エチルヘキサニック酸（オクテート）、あまに油あるいは大豆油脂肪酸（リノレート）、トール油（トーレート）、ロジン等（レジネート）からなるものを例示できる。また、金属の種類は下記のようなものを例示できる。

- ・ナフテネート系（Al、Ca、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- ・レジネート系（Al、Ca、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- ・リノレート系（Co、Fe、Pb、Mn等）
- ・ステアレート系（Ca、Zn等）
- ・オクテート系（Ca、Co、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- ・トーレート系（Ca、Co、Fe、Pb、Mn、Zn等）

これらのうち、ステアリン酸Cuやステアリン酸Znを、分散効果に特に優れる金属セッケンの具体例として挙げるることができる（ステアリン酸処理）。なお、金属セッケンの複合材料中への配合量は、多すぎると材料強度や均質性に問題が生じ、少なすぎると分散効果が不十分となるので、これらの不具合が生じないよう、例えば0.01～3重量%（例えば0.3重量%）の範囲内にて選定するのがよい。

【0030】

なお、上記の例以外にも、例えば硝酸亜鉛粉末10と高分子材料41とを配合したマスターバッチA（図示略）と、水酸化アルミニウム粉末39と高分子材料41とを配合したマスターバッチB（図示略）とを予め用意し、各マスターバッチA、Bを混ぜ合わせて成形体を得ることも可能である。さらに、マスターバッチAと水酸化アルミニウム粉末39を配合して成形体を得たり、マスターバッチ

Bと硝酸亜鉛粉末10を配合して成形体を得たりすることも可能である。

【0031】

なお、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂（ウレタンゴムを含む）あるいはシリコーン樹脂など、未硬化樹脂成分が含有される主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤とからなる2液混合型の注型樹脂材料、接着剤あるいは塗料を、本発明の難燃性付与用材料が複合された難燃性高分子材料として構成することも可能である。

【0032】

次に、難燃性付与用材料は高分子基質の表面に定着することも可能である。図5は、そのいくつかの例を示している。図5（a）は、高分子基質50の表面に形成された接着樹脂層560を介して硝酸亜鉛粒子10と水酸化アルミニウム粒子39とを接着形態により定着する例を示す。なお、高分子基質50中に、さらに硝酸亜鉛粒子10と水酸化アルミニウム粒子39とを分散させておいてもよい（以下も同様）。また、図5（b）に示すように、定着された硝酸亜鉛粒子10と水酸化アルミニウム粒子39との表面側を、さらに樹脂等によるオーバーコート561で覆うようにしてもよい。

【0033】

図5（c）では、例えば成形金型505のキャビティの内面に硝酸亜鉛粒子10と水酸化アルミニウム粒子39とを塗布しておき、次いでキャビティ内を熔融樹脂570で満たして凝固させることにより、塗布された硝酸亜鉛粒子10と水酸化アルミニウム粒子39とを成形体536を形成する基質50の表面に一体化させる例である。図5（d）は、硝酸亜鉛粒子10と水酸化アルミニウム粒子39との表面を定着樹脂層562で予め覆っておき、加熱により定着樹脂層562を軟化させつつ基質50の表面に付着させて後、樹脂を硬化させることにより、硝酸亜鉛粒子10と水酸化アルミニウム粒子39とを定着する例である。この場合、基質50は、不要な変形が生じない程度の温度にて予熱しておくこと、定着樹脂層562の軟化・付着を容易に行うことができる。図5（e）は、硝酸亜鉛粒子10と水酸化アルミニウム粒子39とを基質50表面に投射したり、圧入することにより、基質50の表層部に硝酸亜鉛粒子10と水酸化アルミニウム粒子3



9 とを埋め込む方法である。この場合、基質 5 0 の少なくとも表層部を加熱等により軟化させておくと埋込を容易に行うことができる。

【 0 0 3 4 】

【実施例】

本発明の難燃性付与用材料について以下の実験を行った。

含窒素化合物として表 1 に示す各硝酸化合物と、水系化合物として表 1 に示す各水酸基保有化合物と、難燃性付与対象材料としての樹脂（ポリプロピレン（P P：グランドポリマー社製 J 7 0 8）、ポリエチレン（P E：日本ポリケム社製 L J 8 0 0）、エチレン酢酸ビニル共重合体（E V A：東ソー社製 U - 5 3 7））とをそれぞれ混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た（実施例 1 ～ 7、比較例 1 ～ 3）。得られた成形体について、酸素指数法による燃焼試験（J I S K 7 2 0 1）、及び U L 9 4 燃焼性試験（第 5 版：1 9 9 6 年 1 0 月 2 6 日によるもの）を行った。結果を表 1 に示す。なお、各化合物の熱分析により分解点（分解温度）を調べた結果を表 2 及び表 3 に示す。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

	硝酸化合物[部]	水酸基保有化合物[部]	樹脂[部]	OI	UL94
実施例1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [7.5]	Al(OH) <sub>3</sub> [50]	PP[100]	30.7	V-2
実施例2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [10]	Al(OH) <sub>3</sub> [50]	PE[100]	27.8	V-2
実施例3	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [10]	Al(OH) <sub>3</sub> [50]	EVA[100]	28.9	V-2
実施例4	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [7.5]	Al(OH) <sub>3</sub> [50]	PP[100]	30.7	V-2
実施例5	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [7.5]	Al(OH) <sub>3</sub> [50]	PP[100]	27.2	V-2
実施例6	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> [5]	Al(OH) <sub>3</sub> [50]	PP[100]	29.8	V-2
実施例7	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> [7.5]	Al(OH) <sub>3</sub> [50]	PP[100]	28.9	V-2
比較例1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [30]	Mg(OH) <sub>2</sub> [70]	PP[100]	21.1	burned
比較例2	LiNO <sub>3</sub> [10]	Al(OH) <sub>3</sub> [50]	PP[100]	20.5	burned
比較例3	KNO <sub>3</sub> [10]	Al(OH) <sub>3</sub> [50]	PP[100]	20.5	burned

【 0 0 3 6 】

【表 2】

	融点	脱水点(結晶水)	分解点		UL94
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39	101	204	338	V-2
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75	177	248	306	V-2
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	119	148	236	249	V-2
$\text{LiNO}_3$	255	—	676	690	—
$\text{KNO}_3$	334	—	(500℃まで無し)		—
$\text{KNO}_2$	429	—	(500℃まで無し)		—
$\text{NaNO}_3$	306	—	(500℃まで無し)		—
$\text{NaNO}_2$	281	—	(500℃まで無し)		—
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	169	—	286	—	V-2

【 0 0 3 7 】

【表 3】

	分解開始温度	分解温度
未処理硝酸Zn	70℃以下	101, 204, 338
乾燥硝酸Zn	204	230, 279
未処理硝酸Cu	70℃以下	31, 148, 236, 249
乾燥硝酸Cu	226	246
未処理硝酸Ni	70℃以下	63, 177, 248, 306
乾燥硝酸Ni	194	226, 286

【 0 0 3 8 】

乾燥した各硝酸化合物の分解温度は、硝酸亜鉛が204℃、硝酸ニッケルが248℃、硝酸銅が236℃、硝酸アンモニウムが286℃、硝酸リチウム、硝酸カリウムが500℃以上であり、水酸化アルミニウムの分解温度は約300℃、水酸化マグネシウムの分解温度は約350℃である。すなわち、本発明の範囲内の実施例1～7については、酸素指数OI及びUL94の試験において良好な結果を示し、十分な難燃性が付与されていることが分かる。そして実施例1～7の各成形体は、樹脂100重量部に対して、硝酸化合物が5～30重量部、水酸基保有化合物が50～70重量部が含まれ、難燃性付与用材料として55～100重量部の低添加で十分な難燃性が付与されていることが分かる。また、実施例1

～7について成形性は全てにおいて良好であった。一方、硝酸化合物と水酸基保有化合物との分解温度の差の絶対値が、本発明の範囲外の比較例1～3については、酸素指数OI及びUL94の試験から、十分な難燃性が付与されていないことが分かる。

## 【0039】

また、表2及び表3（全て値は温度（℃））に示した熱分析の結果から、硝酸化合物には乾燥処理（アルコール乾燥）を施すのが良いことが分かる。すなわち、乾燥処理を施していない金属硝酸塩は、約70℃以下で分解を開始してしまい、水酸基保有化合物の分解温度において分解する金属硝酸塩の割合が少なくなってしまう場合があり、結果的に十分な難燃性が付与できない場合があり、また、成形性が低下したり、物性が低下してしまう場合がある。なお、熱分析はリガク社製の示差熱重量分析（TG-DTA）装置を用いて行った。そして、これら各金属硝酸塩10重量部と水酸化アルミニウム50重量部とをポリプロピレンに混合して成形し、成形体についてUL94燃焼性試験を行ったところ、本発明に属する分解点が50～350℃の硝酸化合物を用いた成形体について高い難燃性が確認された。

## 【0040】

次に、上記表1に示した実施例1の成形体と、該実施例1と同様の成分を含み、硝酸亜鉛に対し上述したゾルゲル法により表面にSiO<sub>2</sub>コートをした表4に示す実施例8の成形体と、ポリプロピレンの成形体（比較例4）とについて、引張試験、伸び試験、アイゾット衝撃試験及び酸素指数法による燃焼試験を行った。結果を表4に示す。

## 【0041】

【表4】

	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Al(OH) <sub>3</sub> /PP	表面処理	引張り強度	伸び率	アイゾット	OI
実施例1	7.5/50/100	なし	23.6	8	4.1	30.7
実施例8	7.5/50/100	SiO <sub>2</sub> コートZn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21.4	13	5.2	29.8
比較例4	0/0/100	なし	27.7	>200	5.8	17.5

## 【0042】

引張り強度（単位：Pa）、伸び率（単位：%）、アイゾット衝撃値（単位： $J/m^2$ ）等の力学特性について、実施例 1 及び 8 とともに、比較例 4 と比較して伸び率は低下しているものの、引張り及び衝撃強度については大きな低下は見られなかった。特に硝酸亜鉛に対しゾルゲル法による  $SiO_2$  成分のコーティングを施した実施例 8 については、コーティング未処理の実施例 1 に比較して、伸び率、アイゾット衝撃値において良好な結果が得られた。なお、酸素指数値（OI）から実施例 1 及び 8 のいずれも良好な難燃性が付与されていることが分かる。

## 【 0 0 4 3 】

以上の結果から、本発明の含窒素化合物及び水系化合物から少なくとも構成される消炎性酸化分解促進剤を含む難燃性付与用材料を、樹脂等の高分子材料（難燃性付与対象材料）に複合化した高分子複合材料は、高い難燃性を示すとともに、複合化前の樹脂特性（対象材料本来の特性）がほぼ変化しない難燃性高分子材料となることが分かる。

## 【 0 0 4 4 】

本発明の難燃性付与用材料の難燃性発現の機構については以下のように推測される。図 6 に示すように、本発明の難燃性付与用材料に含まれる消炎性酸化分解促進剤のうち、硝酸系化合物に熱が加わると  $NO_x$  (1) が発生する。一方、消炎性酸化分解促進剤のうち、水系化合物に熱が加わると  $H_2O$  (2) が生成する。これら加熱により生成した (1) と (2) が反応して  $HNO_3$  が生成し、この  $HNO_3$  は、樹脂 ( $C_nH_m$ ) の酸化剤として働いて樹脂を酸化分解させる。このような酸化分解は火炎を伴わないものであって、樹脂の燃焼温度よりも低い温度で反応が進行する。したがって、これら消炎性酸化分解促進剤を含む本発明の難燃性付与用材料は難燃性を示すものとなる。ここで、 $HNO_3$  が生成する温度は硝酸化合物と水系化合物の分解温度に左右されるため、すなわち、樹脂を分解させる温度を硝酸化合物と水系化合物との組み合わせ選択により概ね決定することが可能となり、これを樹脂の燃焼温度よりも低い温度とした場合には樹脂に対して難燃性を付与することが可能となるのである。言い換えると、対象とする樹脂の燃焼温度よりも低温の分解温度を有する硝酸化合物と水系化合物との組み合わせを選択して樹脂に混ぜた場合、樹脂が火炎を伴って燃焼する前に（樹脂の燃

焼よりも低温で)、火炎を伴わない酸化分解により分解するため難燃性を付与することが可能となるのである。

【 0 0 4 5 】

なお、本明細書において「主成分」あるいは「主体とする」とは、特に断りがないかぎり、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の難燃性付与用材料を複合した難燃性高分子材料からなるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図。

【図 2】

射出成形機の一例を示す断面模式図。

【図 3】

射出成形により成形体を製造する一例を示す工程説明図。

【図 4】

マスターバッチのいくつかの使用形態を示す説明図。

【図 5】

高分子材料基質の表面に難燃性付与用材料を定着する方法をいくつか例示して示す工程説明図。

【図 6】

本発明の難燃性付与用材料の難燃性発現機構について示す説明図。

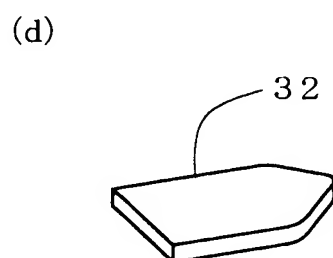
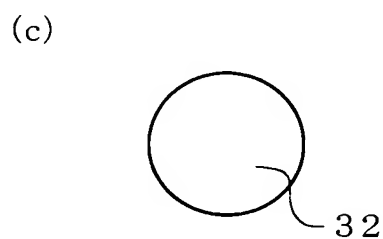
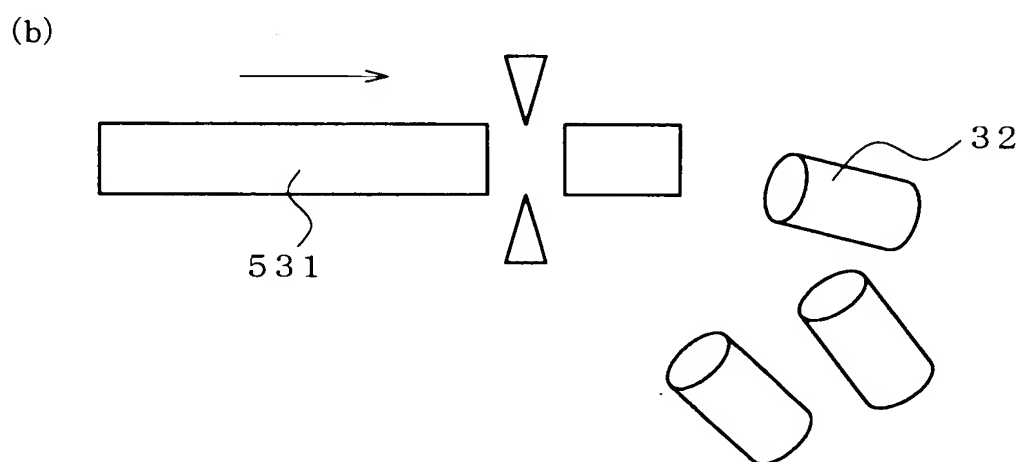
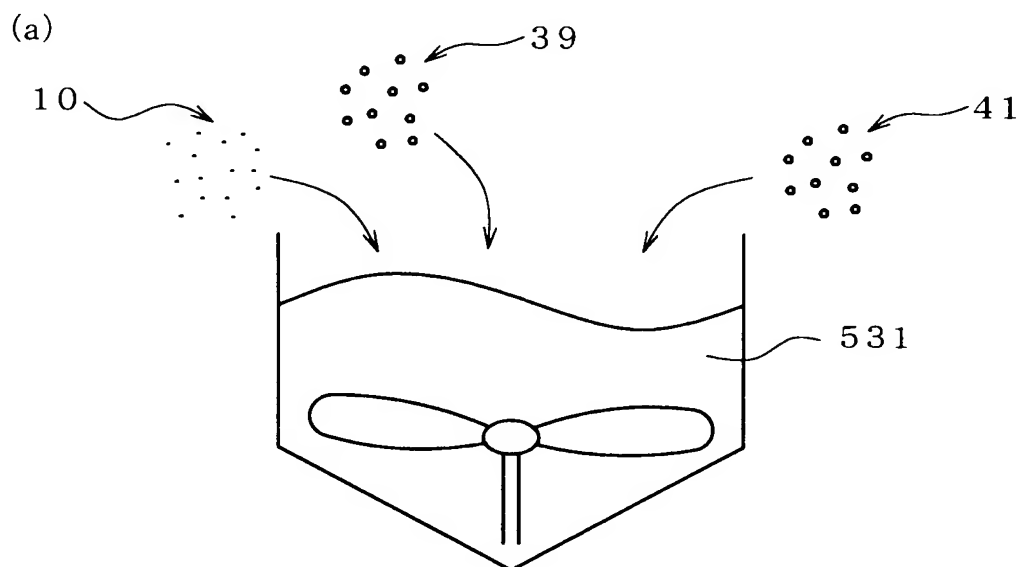
【符号の説明】

- 1 0 硝酸亜鉛粒子
- 3 2 マスターバッチ粒子
- 3 9 水酸化アルミニウム粒子
- 5 0 難燃性付与対象材料

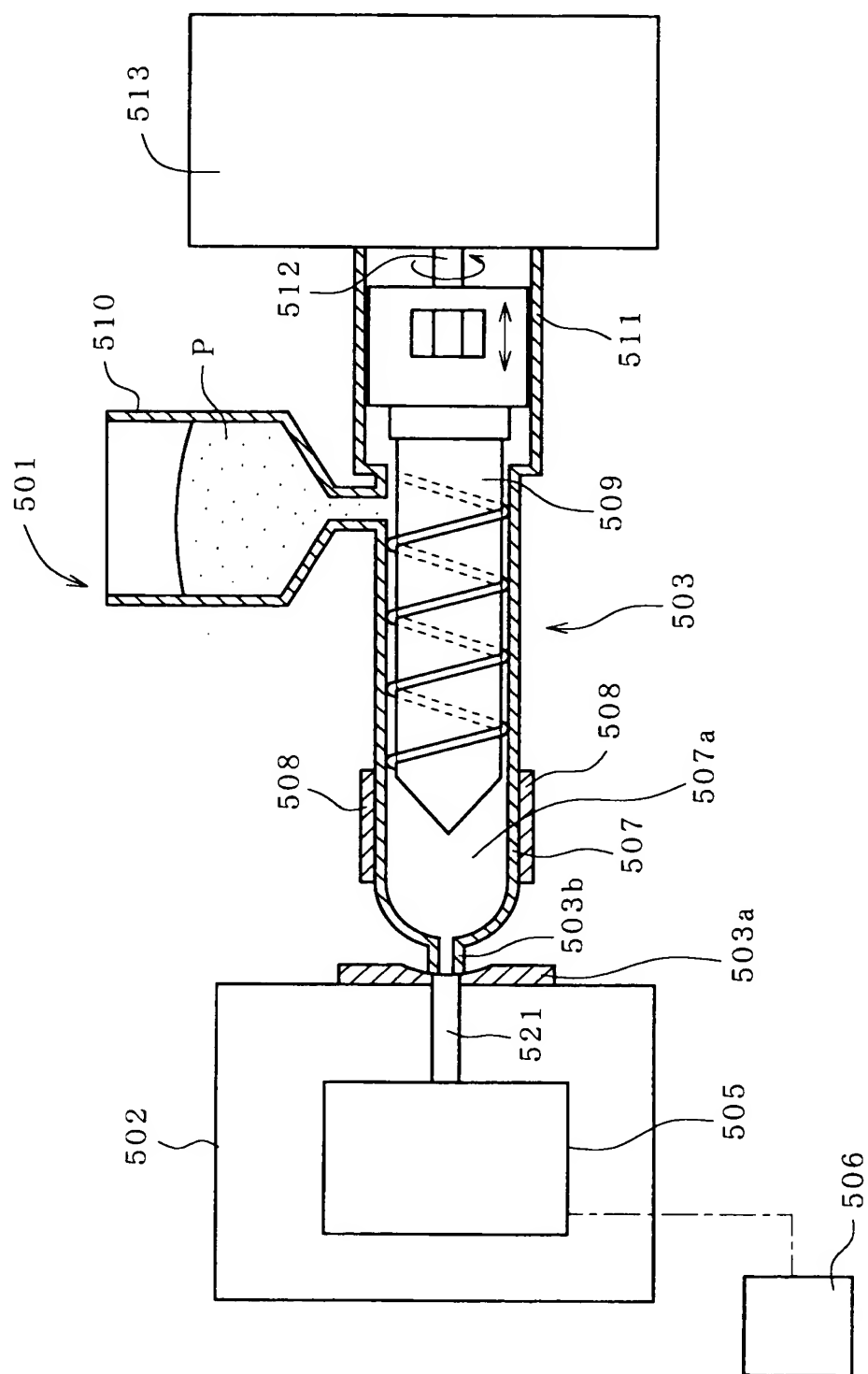
【書類名】

図面

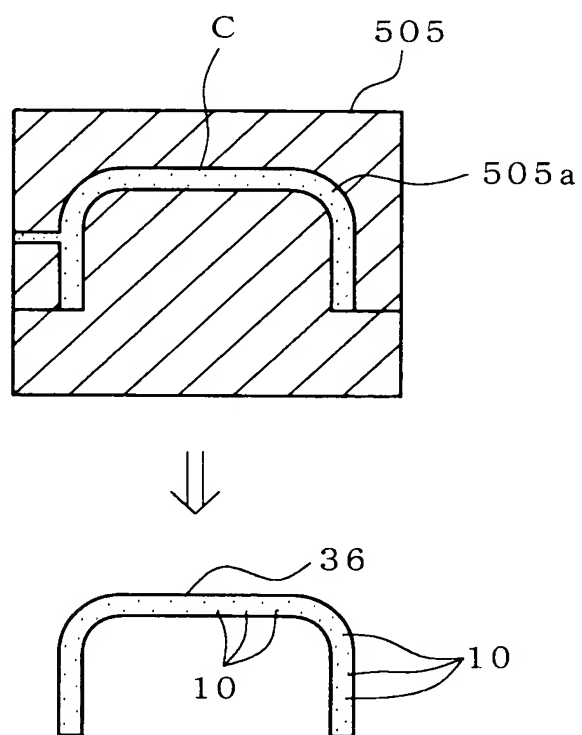
【図 1】



【図 2】



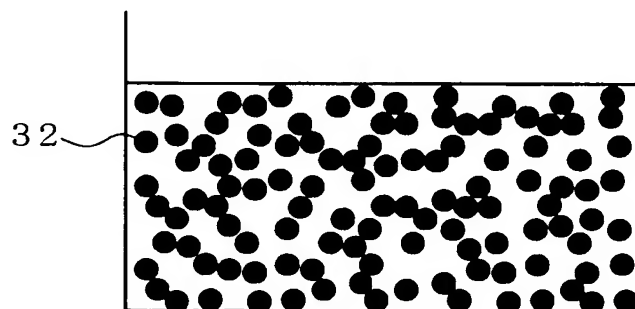
【図 3】



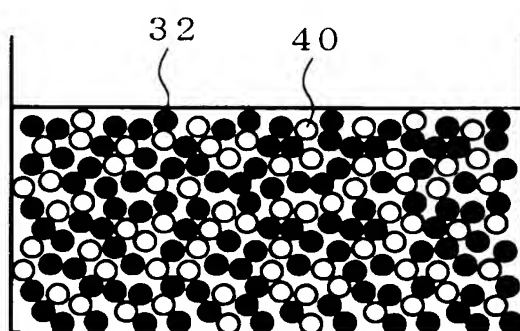


【図 4】

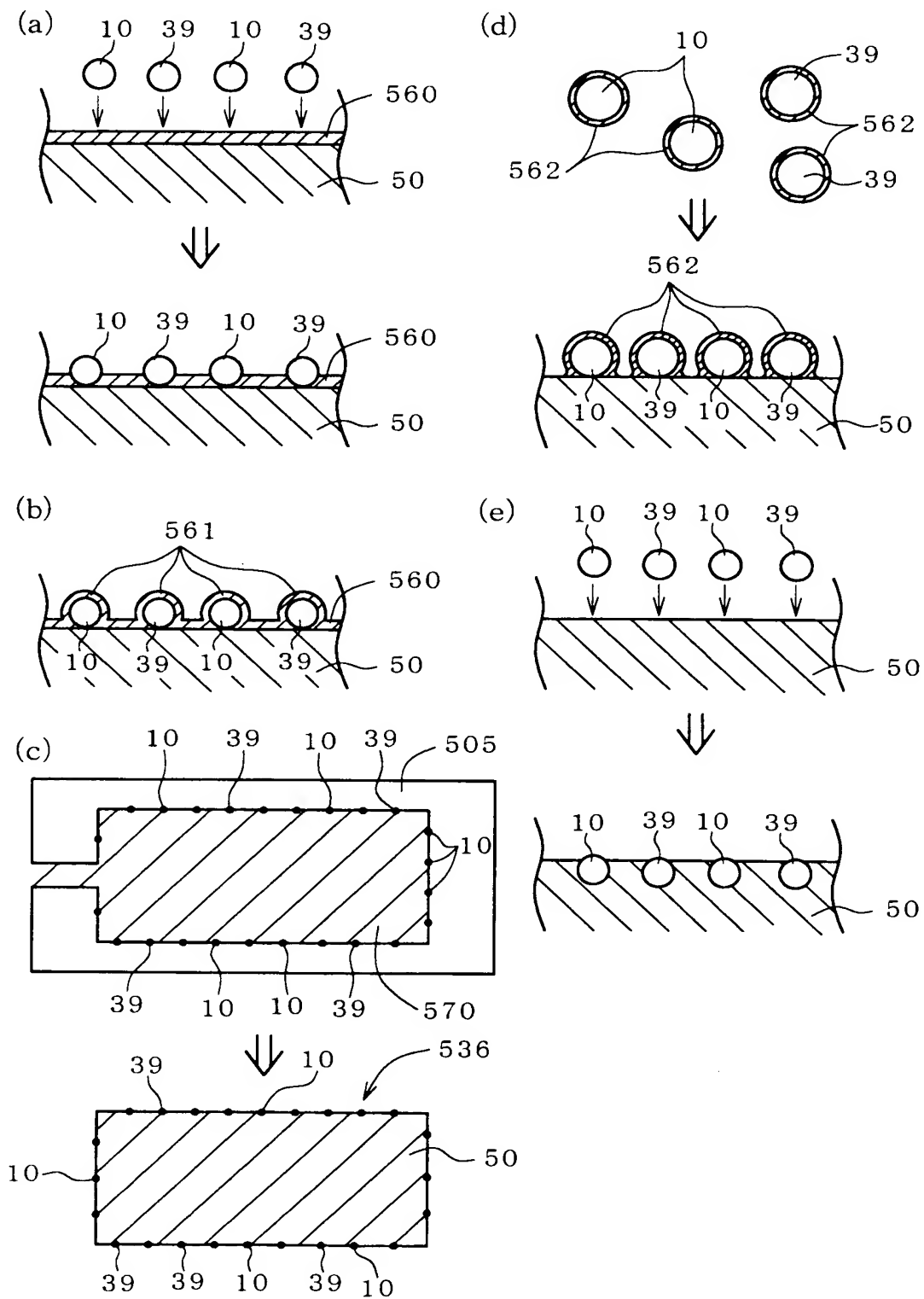
(a)



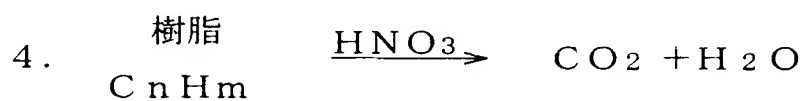
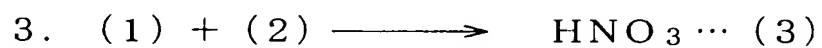
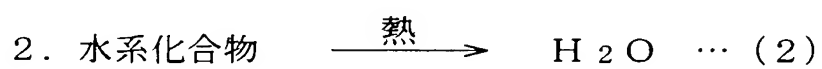
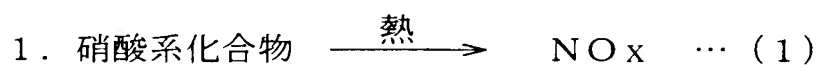
(b)



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低添加量で高い難燃性付与が可能であるとともに、樹脂等に添加した場合に樹脂の諸物性の低下を伴わない難燃性付与用材料と、それを含む難燃性高分子材料とを安価に提供する。

【解決手段】 難燃性付与用材料として、硝酸亜鉛粉末（含窒素化合物）10と、水酸化アルミニウム粉末（水系化合物）39とを、基質となるべき高分子材料41中に配合・混練し、コンパウンド531を得る。これを所定の成形法により成形した高分子材料は高い難燃性を示すものとなり、難燃性付与用材料を複合する前の高分子特性と大きく変化していない難燃性高分子材料となる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 9 8 4 7 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市昭和区高辻町 1 1 番 1 5 号

氏 名 石塚硝子株式会社